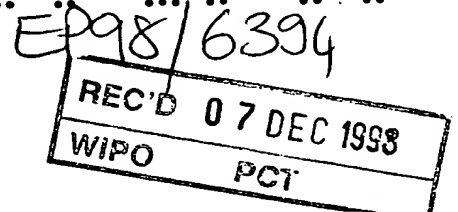


BUNDE●REPUBLIC DEU●SCHLAND.5

**Bescheinigung****PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verbundkörper geeignet zur Verwendung in
elektrochemischen Zellen"


am 9. Oktober 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe
der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole
H 01 M, C 09 K und H 01 G der Internationalen Patentklassi-
fikation erhalten.

München, den 7. September 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Wehner



Aktenzeichen: 197 44 660.4

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

9. Oktober 1997
NAE19970565 IB/Ri/tf

5

**Verbundkörper geeignet zur Verwendung in
elektrochemischen Zellen**

10

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbundkörper, die u.a. für elektrochemische Zellen mit Lithiumionen-haltigen Elektrolyten geeignet sind; deren Verwendung z.B. in Elektroden; Elektroden, Sensoren, elektrochrome Fenster, Displays, Kondensatoren und ionenleitende Folien, die einen solchen Verbundkörper enthalten; sowie elektrochemische Zellen, die einen derartigen Formkörper umfassen.

25

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

30

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

35

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u.a. in obigem Zitat aus "Ullmann" beschrieben, lithiierte Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickel-Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiV_2O_5 oder LiNiO_2 beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie z.B. Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern (Ladevorgang).

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableitelektronen mittels eines Bindemittels fixiert.

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Kathodenmaterial.

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht. Dies kann ein sogenannter Festelektrolyt oder ein gewöhnlicher Separator sein.

Bei der Herstellung vieler elektrochemischer Zellen, z.B. bei einer Lithiumionenbatterie in Form einer Rundzelle, werden die benötigten Batteriefolien, also Kathoden-, Anoden- und Separatorfolien mit einer Wickelvorrichtung zu einem Batteriewickel kombiniert. Bei herkömmlichen Lithiumionenbatterien sind die Kathoden- und Anodenfolie(n) mit Ableiterelektroden in Form von

z.B. einer Aluminium- bzw. Kupferfolie verbunden. Derartige Metallfolien gewährleisten eine ausreichende mechanische Stabilität.

Die Separatorfolie dagegen muß alleine für sich betrachtet den mechanischen Beanspruchungen standhalten, was bei herkömmlichen Separatorfolien auf der Basis von z.B. Polyolefinen, in der verwendeten Dicke kein Problem darstellt. Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Stabilität derartiger herkömmlicher Separatorfolien schlagen die JP 09-134 730 und die JP 09-161 815 vor, diese Separatorfolien mittels einer haftvermittelnden Schicht mit der Anoden- und/oder Kathodenfolie zu verbinden.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Separatorfolien reicht die mechanische Stabilität von mit einem Feststoff gefüllten Separatorfolien in der Regel nicht aus, um ein störungsfreies Wickeln der Folien zu gewährleisten.

Somit lag der vorliegenden Erfindung die primäre Aufgabe zugrunde, einen Verbundkörper bereitzustellen, der mindestens eine mit einem Feststoff gefüllte Schicht aufweist, der für die Verwendung in elektrochemischen Zellen geeignet ist und in der Lage ist, den bei der Herstellung von z.B. Batterien auftretenden mechanischen Beanspruchungen standzuhalten.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Verbundkörper erfüllt.

Dieser enthält mindestens eine erste Schicht, die mit einem Feststoff gefüllt ist, z.B. eine Separatorschicht, und mindestens eine zweite Schicht, die eine Kathodenschicht oder eine Anodenschicht sein kann. Der erfindungsgemäße Verbundkörper enthält somit eine Kombination Separatorschicht/Anodenschicht oder Separatorschicht/Kathodenschicht oder Kathodenschicht/Separatorschicht/Anodenschicht, wobei selbstverständlich auch weitere hierin definierte Schichten und/oder Trägermaterialien enthalten sein können.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung in einer Ausführungsform einen Verbundkörper umfassend

Aa) mindestens eine erste Schicht, die eine Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μ m und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches IIa an der Mischung Ia 1 bis 100 Gew.-% beträgt, enthält,

5 und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung,

B) mindestens eine zweite Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält,

10

wobei die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht durch eines der beiden Verfahren V1 oder V2 miteinander verbunden sind:

15

V1) Laminieren unter Wärme oder Druck oder unter Wärme und Druck der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht, oder

20

V2) Corona-Behandlung der mindestens einen ersten Schicht, der mindestens einen zweiten Schicht oder der mindestens einen ersten Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht und anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen Corona-behandelten ersten Schicht mit der mindestens einen Corona-behandelten oder nicht-behandelten zweiten Schicht.

25

Vorzugsweise umfaßt die mindestens eine erste Schicht eine Mischung Ia enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

30

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoff III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μ m und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

5

α) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält,

10 und

β) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer α, β -ungesättigten Carbonsäure VII,

15 und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

20

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches IIa an der Mischung Ia 1 bis 100 Gew.-% beträgt.

25 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbundkörper umfassend

Ab) mindestens eine erste Schicht, die eine Mischung Ib, enthaltend ein Gemisch IIb, bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm und

5

b) 5 bis 99 Gew.-% eines Polymers IX, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer zur radikalischen Polymerisation befähigten Verbindung X, die verschieden von der Carbonsäure oder der Sulfonsäure VII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

10

und

15

b2) 25 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

20

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches IIb an der Mischung Ib 1 bis 100 Gew.-% beträgt, enthält,

25

und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung

B) mindestens eine zweite Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält,

30

wobei die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht durch eines der beiden Verfahren V1 oder V2 miteinander verbunden sind:

5 V1) Laminieren unter Wärme oder Druck oder unter Wärme und Druck der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht, oder

10 V2) Corona-Behandlung der mindestens einen ersten Schicht, der mindestens einen zweiten Schicht oder der mindestens einen ersten Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht und anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen Corona-behandelten ersten Schicht mit der mindestens einen Corona-behandelten zweiten Schicht.

15

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbundkörper, umfassend mindestens eine erste Schicht Aa oder mindestens eine erste Schicht Ab oder mindestens eine erste Schicht Aa und mindestens eine erste Schicht Ab, -
20 mindestens eine zweite Schicht B, wie jeweils oben definiert, sowie

C) mindestens eine haftvermittelnde Schicht.

25 Im folgenden sollen nunmehr die in den jeweiligen Schichten des erfindungsgemäßen Verbundkörpers vorhandenen Komponenten näher erläutert werden.

erste Schicht A

Als Feststoff-III werden in dieser Schicht in erster Linie anorganische
30 Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbona-

ten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, 5 Polyamiden, Polyimiden; einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt.

Beispielhaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z.B. Calciumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Misch- 10 oxide, beispielsweise der Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan; Silicate, wie z.B. Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate, vorzugsweise Wollastonit, insbesondere hydrophobierter Wollastonit, Sulfate, wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z.B. Calcium-, Magnesium oder 15 Bariumcarbonat oder Lithium-, Kalium oder Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Nitride; Amide; Imide; Carbide; Polymere, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid; Polyamide; Polyimide; oder andere Thermoplaste, Duomere oder Mikrogele, Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die die oben genannten 20 Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Weiterhin können als Feststoff III erfindungsgemäß anorganische Li-Ionen leitende Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Li-Ionen leitenden Feststoff eingesetzt werden.

5 Dabei sind zu nennen: Lithiumborate, wie z.B. $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 , wobei x eine Zahl von 0 bis 20 sein kann; Lithium-Aluminate, wie z.B. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, LiAlO_2 ; Lithium-Aluminosilicate, wie z.B. Lithium enthaltende Zeolithe, Feldspäte, Feldspatvertreter, Phyllo- und Inosilicate, und insbesondere $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

(Spodumen), $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Petullit), LiAlSiO_4 (Eukryptit), Glimmer, wie z.B. $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$, $\text{K}[\text{Li},\text{Al},\text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$; Lithium-Zeolithe, insbesondere solche in Faser-, Blatt-, oder Würfel-Form, insbesondere solche mit der allgemeinen Formel $\text{Li}_{z/2}\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * x\text{SiO}_2 * y\text{H}_2\text{O}$ wobei
 5 z der Wertigkeit entspricht, x 1,8 bis ca. 12 und y 0 bis ca. 8 ist; Lithium-Carbide, wie z.B. Li_2C_2 , Li_4C , Li_3N ; Lithium-Oxide und -Mischoxide, wie z.B. LiAlO_2 , Li_2MnO_3 , Li_2O , Li_2O_2 , Li_2MnO_4 , Li_2TiO_3 ; Li_2NH ; LiNH_2 ; Lithiumphosphate, wie z.B. Li_3PO_4 , LiPO_3 , LiAlFPO_4 , $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 ; Li_2CO_3 ; Lithium-Silicate in Leiter-,
 10 Ketten-, Schicht-, und Gerüst-Form, wie z.B. Li_2SiO_3 , Li_2SiO_4 und Li_6Si_2 ; Lithium-Sulfate, wie z.B. Li_2SO_4 , LiHSO_4 , LiKSO_4 ; die bei der Diskussion der Kathodenschicht genannten Li-Verbindungen, wobei bei deren Verwendung als Feststoff III die Anwesenheit von Leitruß ausgeschlossen ist; sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Li-Ionen leitenden Fest-
 15 stoffe.

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert
 20 von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitestgehend unlöslich sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert
 25 sein.

Besonders geeignet sind Feststoffe, die eine Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm , vorzugsweise 0,01 bis 10 μm und insbesondere 0,1 bis 5 μm
 30 aufweisen, wobei die angegebenen Partikelgrößen durch Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Feststoffe liegt vorzugsweise über der für die elektrochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei

sich Schmelzpunkte von über 120°C, insbesondere von über 150 °C als besonders günstig erwiesen haben.

Dabei können die Feststoffe bzgl. ihrer äußeren Form symmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z.B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder asymmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und z.B. als Nadeln, unsymmetrische Tetraeder, unsymmetrische Bipyramiden, unsymmetrische Hexa- oder Octaeder, Plättchen, Scheiben oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als asymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils kleinste Achse.

Als Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure VII oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, sind prinzipiell alle Verbindungen verwendbar, die dieses Kriterium erfüllen.

Vorzugsweise wird die Verbindung VI ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweist; einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom aufweist, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff; einer Silicium enthaltenden Verbindung; einem mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem Aminoalkohol; einem ein- oder mehrwertigen Thiol; einer Verbindung mit minde-

stens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Unter diesen sind wiederum Verbindungen VI bevorzugt, die zwei oder
5 mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die mit der Carbonsäure oder Sulfonsäure reagieren können.

Bei der Verwendung von Verbindungen VI, die als funktionelle Gruppe Aminogruppen enthalten, ist es bevorzugt, solche mit sekundären Amino-
10 gruppen zu verwenden, sodaß nach der Kondensation/Vernetzung entweder überhaupt keine oder nur geringe Mengen an freien NH-Gruppen in der Mischung Ia vorhanden sind.

Im einzelnen sind als bevorzugte Verbindungen zu nennen:

15 ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweisen, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, insbesondere zwei-, drei- und vierwertige Alkohole, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglycol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Butan-1,2- oder -1,3-diol, Buten-1,4-
20 oder Butin-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Dodecan-1,2-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, Hydrochinon, Novolak, Bisphenol A, wobei jedoch auch, wie aus obiger Definition hervorgeht, einwertige Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, n-, sek.- oder tert.-Butanol, usw. eingesetzt werden können; ferner können auch
25 Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie z.B. α,ω -Dihydroxybutadien, verwendet werden;

Polyesterpolyole, wie sie z.B. aus Ullmanns *Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 19, S. 62-65 bekannt sind und beispielsweise durch
Umsetzung-zweiwertiger Alkohole mit mehrwertigen, bevorzugt-zweiwertigen
30 Polycarbonsäuren erhalten werden;

- ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole, wie z.B. Polymerisationsprodukte von Alkylenepoxiden, beispielsweise Isobutylenoxid, Propylenoxid, Ethylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, Tetrahydrofuran, Styrol-
5 oxid, wobei auch an den Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole, wie z.B. mit NH_2 -Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole verwendet werden können; diese Alkohole besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 5.000, weiter bevorzugt 200 bis 1.000, und insbesondere
10 300 bis 800; derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Marken Pluriol® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar;
- Alkohole, wie oben definiert, in denen ein Teil oder alle Kohlenstoffatome durch Silicium ersetzt sind, wobei hier insbesondere Polysiloxane oder
15 Alkylenoxid/Siloxan-Copolymere oder Gemische aus Polyetheralkoholen und Polysiloxanen, wie sie beispielsweise in der EP-B 581 296 und der EP-A 525 728 beschrieben sind, verwendet werden können, wobei auch bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole das auch oben Gesagte gilt;
- Alkohole, wie oben definiert, insbesondere Polyetheralkohole, bei denen ein
20 Teil oder alle Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;
- ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Phosphoratom oder mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wie z.B. Diethanolamin und Triethanolamin;
- 25 Lactone, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist, wie z.B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton;
- eine Silicium enthaltende Verbindung, wie z.B. Di- oder Trichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylvinylchlorsilan;
30 Silanole, wie z.B. Trimethylsilanol;

ein mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisendes Amin, wie z.B. Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Ethylendiamin, Hexamethylen-diamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Anilin, Phenylendiamin;

5 Polyetherdiamine, wie z.B. 4,7-Dioxydecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxytetradecan-1,14-diamin;

ein ein- oder mehrwertiges Thiol, wie z.B. aliphatische Thiole, wie z.B. Methanthiol, Ethanthiol, Cyclohexanthiol, Dodecanthiol; aromatische Thiole, wie z.B. Thiophenol, 4-Chlorthiophenol, 2-Mercaptoanilin;

10 eine Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe, wie z.B. 4-Hydroxythiophenol sowie Monothioderivate der oben definierten mehrwertigen Alkohole;

Aminoalkohole, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butyl-ethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol,

15 Mono- oder Polyaminopolyole mit mehr als zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen, wie z.B. Tris(hydroxymethyl)-methylamin, Glucamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben definierten Verbindungen VI eingesetzt werden.

Die oben erwähnten Verbindungen VI werden erfindungsgemäß mit einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder einem Derivat davon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon kondensiert, wobei mindestens eine, vorzugsweise alle der freien zur Kondensation befähigten Gruppen innerhalb der Verbindungen VI mit der Verbindung VII kondensiert werden.

Als Carbonsäure oder Sulfonsäure VII können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Carbon- und Sulfonsäuren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, sowie deren

Derivate eingesetzt werden. Dabei umfaßt der hier verwendete Begriff "Derivate" sowohl Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die an der Säurefunktion modifiziert ist, wie z.B. Ester, Säurehalogenide oder Säureanhydride, als auch Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die am Kohlenstoffgerüst der Carbon- oder Sulfonsäure modifiziert ist, wie z.B. Halogencarbon- oder -sulfonsäuren.

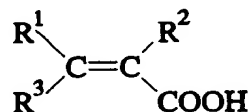
Als Verbindung VII sind dabei insbesondere zu nennen:

α,β -ungesättigte Carbonsäuren oder β,γ -ungesättigte Carbonsäuren.

10

Besonders geeignete α,β -ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel

15



20 in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkylreste darstellen, wobei unter diesen wiederum Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind; weiterhin gut einsetzbar sind Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder p-Vinylbenzoesäure, sowie Derivate davon, wie z.B. Anhydride, wie z.B. Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid;

25 Halogenide, insbesondere Chloride, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäurechlorid;

Ester, wie z.B. (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 C-Atomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-,
30 Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylate, Polyethylenglycolmono(meth)acrylate, Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-di- oder -tri(meth)acrylat, Diethylenglycolbis(mono-(2-acryloxy)ethyl)carbonat, Poly(meth)acrylate von Alkoholen, die selbst wiederum eine

radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, wie z.B. Ester aus (Meth)acrylsäure und Vinyl- und/oder Allylalkohol;

Vinylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat,

5 Vinyldecanoat, Vinylstearat, Vinylpalminat, Vinylcrotonat, Divinyladipat, Divinylsebacat, 2-Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyltrifluoracetat,

Allylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylhexanoat, Allyloctanoat, Allyldecanoat, Allylstearat, Allylpalminat, Allylcrotonat, Allylsalicylat, Allyllactat,

10 Diallyloxalat, Diallylmalonat, Diallylsuccinat, Diallylglutarat, Diallyladipat, Diallylpimelat, Diallylcinnatricarboxylat, Allyltrifluoracetat, Allylperfluorbutyrat, Allylperfluoroctanoat;

β,γ -ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate, wie z. B. Vinylelessigsäure, 2-Methylvinylelessigsäure, Isobutyl-3-butenat, Allyl-3-butenat, Allyl-2-
15 hydroxy-3-butenat, Diketen;

Sulfonsäuren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, sowie deren Ester und Halogenide, Benzolsulfonsäurevinylester, 4-Vinylbenzolsulfonsäureamid.

20 Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Carbon- und/oder Sulfonsäuren eingesetzt werden.

Als zur Herstellung des Polymers IX verwendbare zur radikalischen Polymerisation befähigte Verbindung X sind im einzelnen folgende zu nennen:

25 Olefinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Hexen oder höhere Homologen und Vinylcyclohexan;

(Meth)acrylnitril;

halogenhaltige olefinische Verbindungen, wie z.B. Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylchlorid, Hexafluorpropen, Trifluorpropen, 1,2-

30 Dichlorethylen, 1,2-Difluorethylen und Tetrafluorethylen;

Vinylalkohol, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylformamid;

Phosphornitridchloride, wie z.B. Phosphordichloridnitrid, Hexachlor(tri-phosphazen), sowie deren durch Alkoxy-, Phenoxy-, Amino- und Fluoral-

5 koxy-Gruppen teilweise oder vollständig substituierte Derivate, d.h. Verbindungen, die zu Polyphosphazenen polymerisiert werden können;

aromatische, olefinische Verbindungen, wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol;

Vinylether, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-,

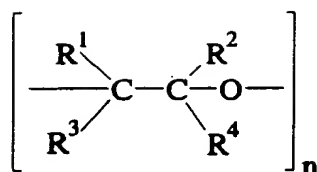
10 Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropylvinylether.

Es können selbstverständlich auch Gemische der obigen Verbindungen X eingesetzt werden, wobei dann Copolymere entstehen, die je nach Herstellungsart die Monomeren statistisch verteilt enthalten, oder Blockcopolymere
15 ergeben.

Diese Verbindungen X wie auch die Kondensationsprodukte V werden nach herkömmlicher, dem Fachmann wohl bekannter Art polymerisiert, vorzugsweise radikalisch polymerisiert, wobei bezüglich der erhaltenen Molekulargewichte das hierin nachstehend bezüglich der Verbindung VIII Gesagte gilt.
20

Als Verbindung VIII kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000, vorzugsweise 5.000 bis 20.000.000, insbesondere 100.000 bis 6.000.000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen VIII sind beispielsweise Polyether und Copolymere, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung VIII, aufweist:
25

5



10

wobei R¹, R², R³ und R⁴ Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silizium enthalten können.

15

Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand et. al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131-136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

20

Die Verbindung VIII kann auch aus Gemischen aus zwei oder mehr solcher Verbindungen bestehen.

25

Die oben definierten polymere Masse IV bzw. das Polymer IX kann auch in Form eines Schaums vorliegen, wobei dann der Feststoff II als solcher darin verteilt vorliegt.

30

Die Gemische IIa sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Feststoff III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einer polymeren Masse IV bestehen, wobei die Verbindung VIII der polymeren Masse IV vorteilhaft ein

35

mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte. Die polymere Masse IV kann durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70

Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung V und 0 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung VIII, erhalten werden.

- 5 Die Gemische IIb sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise ~~25 bis 90 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem~~ Feststoff III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Polymer IX bestehen, wobei die Verbindung VIII des Polymers IX vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte. Das Polymer IX kann durch Umsetzung von 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer Verbindung X und 25 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer Verbindung VIII, erhalten werden.
- 10
- 15

- Im folgenden werden die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen Ia und Ib bzw. die erfindungsgemäß verwendeten Gemische IIa und IIb gemeinsam diskutiert und als "*erfindungsgemäß verwendete Mischung*" bzw. "*erfindungsgemäß verwendetes Gemisch*" bezeichnet.
- 20

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mischung, die ein erfindungsgemäß verwendetes Gemisch in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäß verwendete Mischung enthalten sollte, kann ein Gemisch aus einem Feststoff III, eines Kondensationsprodukts V, gegebenenfalls einer Verbindung VIII, bzw. ein Gemisch aus einem Feststoff III, einer Verbindung X und einer Verbindung VIII und üblichen Zusatzstoffen wie z.B. Weichmachern, vorzugsweise polyethylenoxidhaltige oder polypropylenoxidhaltige Weichmachern, hergestellt werden.
- 25
- 30

zweite Schicht B

Als polymeres Bindemittel innerhalb dieser zweiten Schicht B werden folgende Polymere eingesetzt. Insbesondere zu nennen sind:

5

1) ~~Homo-, Block- oder Copolymere IVa (Polymere IVa) erhältlich durch Polymerisation der oben definierten Mischungen Ia oder Ib.~~

10

2) Polycarbonate, wie z.B. Polyethylencarbonat, Polypropylencarbonat, Polybutadiencarbonat, Polyvinylidencarbonat.

15

3) Homo-, Block- und Copolymere, hergestellt aus

a) olefinischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Propen, Hexen oder höhere Homologen, Butadien, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Vinylcyclohexan;

b) aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Styrol und Methylstyrol;

20

c) Acrylsäure oder Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-, Tetrafluoropropylacrylat bzw. -methacrylat;

d) Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Methylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylacetat;

25

e) Vinylether, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl, Benzyl-, Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-, Tetrafluoropropyl-vinylether;

f) halogenhaltigen olefinischen Verbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Hexafluoropropen, Trifluoropropen, 1,2-Dichloroethen, 1,2-Difluoroethen, Tetrafluoroethen.

30

4) Polyurethane, beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von

- a) organischen Diisocyanaten mit 6 bis 30 C-Atomen wie z.B. aliphatische nichtcyclische Diisocyanate, wie z.B. 1,5-Hexamethylendiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat, aliphatische cyclische Diisocyanate, wie z.B. 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder aromatische Diisocyanate, wie z.B. Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, m-Tetramethylxyloldiisocyanat, p-Tetramethylxyloldiisocyanat, 1,5-Tetrahydronaphthylendiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Gemische solcher Verbindungen,
- mit
- b) mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Polyesterole, Polyetherole und Diole.

Die Polyesterole sind zweckmäßigerweise überwiegend lineare Polymere mit endständigen OH-Gruppen, bevorzugt solche mit zwei oder drei, insbesondere zwei OH-Endgruppen. Die Säurezahl der Polyesterole ist kleiner als 10 und vorzugsweise kleiner als 3. Die Polyesterole lassen sich in einfacher Weise durch Veresterung von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, mit Glycolen, bevorzugt Glycolen mit 2 bis 25 C-Atomen oder durch Polymerisation von Lactonen mit 3 bis 20 C-Atomen herstellen. Als Dicarbonsäuren lassen sich beispielsweise Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und vorzugsweise Adipinsäure und Bernsteinsäure einsetzen. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren mit anderen Dicarbonsäuren, z.B. Diphenylsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Säurederivate, wie

Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für geeignete Glycole sind Diethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5. Vorzugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan und ethoxylierte

oder propoxylierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Je nach den gewünschten Eigenschaften der Polyurethane können die Polyole alleine oder als Gemisch in verschiedenen Mengenverhältnissen verwendet werden. Als Lactone für die Herstellung der Polyesterole eignen sich z.B. α,α -Dimethyl- β -propiolacton, γ -Butyrolacton und vorzugsweise ϵ -Caprolacton.

Die Polyetherole sind im wesentlichen lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Geeignete Polyetherole können leicht durch Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, oder durch Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome im Alkylenrest gebunden enthält, hergestellt werden. Als Alkylenoxide seien beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid genannt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise Wasser, Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, Amine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin und 4,4'-Diamino-diphenylmethan und Aminoalkohole wie Ethanolamin in Betracht. Geeignete Polyesterole und Polyetherole sowie deren Herstellung sind beispielsweise in EP-B 416 386, geeignete Polycarbonatdiole, vorzugsweise solche auf 1,6-Hexandiol-

Basis, sowie deren Herstellung beispielsweise in US-A 4 131 731 beschrieben.

5 In Mengen bis zu 30 Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse der
Alkohole können vorteilhaft aliphatische Diole mit 2 bis 20, vor-
zugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol,
1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-
Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-
butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcy-
10 clohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester, Diethylenglycol,
Triethylenglycol und Methyldiethanolamin oder aromatisch-aliphati-
sche oder aromatisch-cycloaliphatische Diole mit 8 bis 30 C-Ato-
men, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme
oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder
15 insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A, zweifach symmetrisch
ethoxyliertes Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes
Bisphenol A, höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A-
Derivate oder Bisphenol F-Derivate sowie Mischungen solcher
Verbindungen in Betracht kommen, sowie Mischungen solcher
20 Verbindungen.

In Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmasse der Alko-
hole, können vorteilhaft aliphatische Triole mit 3 bis 15, vorzugs-
weise 3 bis 10 C-Atomen, wie Trimethylolpropan oder Glycerin,
25 das Reaktionsprodukt solcher Verbindungen mit Ethylenoxid und/-
oder Propylenoxid sowie Mischungen solcher Verbindungen in Be-
tracht kommen.

Die mehrwertigen Alkohole können funktionelle Gruppen, beispiels-
weise neutrale Gruppen wie Siloxangruppen, basische Gruppen wie
insbesondere tertiäre Aminogruppen oder saure Gruppen oder deren

5

Salze oder Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, tragen, die über einen mehrwertigen Alkohol eingeführt werden. Vorzugsweise kann man Diolkomponenten, die solche Gruppen tragen, wie N-Methyldiethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethylphosphonsäurediethylester oder N,N-Bis(hydroxyethyl)-2-amino-essigsäure-(3-sulfopropyl)-ester oder Dicarbonsäuren, die solche Gruppen tragen und für die Herstellung von Polyesterolen verwendet werden können, wie 5-Sulfoisophthalsäure, verwenden.

10

Saure Gruppen sind besonders die Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure-, Sulfonsäure-, Carboxyl-, oder Ammoniumgruppe.

15

Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, sind beispielsweise die Estergruppe oder Salze, vorzugsweise der Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium.

20

5) Die oben beschriebenen Polyesterole an sich, wobei dabei zu beachten ist, daß man Molekulargewichte im Bereich von 10.000 bis 2.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 1.000.000 erhält.

25

6) Polyamine, Polysiloxane und Polyphosphazene, insbesondere solche, wie sich bei der Beschreibung des Polymers IVb bereits diskutiert wurden.

7) Polyetherole, wie sie z. B. bei der obigen Diskussion des Polymers IVa als Verbindung IX oder bei der Diskussion der Polyurethane beschrieben wurden.

30

Sofern die Schicht B eine Kathodenschicht darstellt, enthält sie eine für ~~Kathoden herkömmlicherweise verwendete elektronenleitende, elektrochemisch~~ aktive Verbindung (Kathodenverbindung), die in der Lage ist, beim Laden

Lithiumionen abzugeben, vorzugsweise eine Lithiumverbindung. Zu nennen sind dabei insbesondere:

LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_yO₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂, mit $0 < x, y, z \leq 1$, Li_xMnO₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xMn₂O₄ ($0 < x \leq 2$), Li_xMoO₂ ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO₃ ($0 < x \leq 1$),
 5 Li_xMnO₂ ($0 < x \leq 2$), Li_xMn₂O₄ ($0 < x \leq 2$), Li_xV₂O₄ ($0 < x \leq 2.5$), Li_xV₂O₃ ($0 < x \leq 3.5$), Li_xVO₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xWO₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xWO₃ ($0 < x \leq 1$),
 Li_xTiO₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xTi₂O₄ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xFe₂O₃ ($0 < x \leq 2$), Li_xFe₃O₄ ($0 < x \leq 2$), Li_xCr₂O₃ ($0 < x \leq 3$), Li_xCr₃O₄ ($0 < x \leq 3.8$),
 Li_xV₃S₅ ($0 < x \leq 1.8$), Li_xTa₂S₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS₂ ($0 < x \leq 2.4$), Li_xMoS₂ ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS₂ ($0 < x \leq 2$),
 10 Li_xZrS₂ ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe₂ ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe₂ ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS₂ ($0 < x \leq 1.5$), Li_xFePS₂ ($0 < x \leq 1.5$).

Sofern die Schicht B eine Anodenschicht darstellt, enthält sie eine übliche,
 15 aus dem Stand der Technik bekannte elektronenleitende elektrochemisch aktive Verbindung (Anodenverbindung), die in der Lage ist, beim Laden Lithiumionen aufzunehmen, wobei insbesondere die folgenden zu nennen sind:

Lithium, Lithium enthaltende Metallegierungen, micronisierter Kohlenstoffruß,
 20 natürlicher und synthetischer Graphit, synthetisch graphitierter Kohlestaub und Kohlefasern, Oxide, wie Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdenoxid, Wolframoxid, Carbonate, wie Titancarbonat, Molybdencarbonat, und Zinkcarbonat.

25 Bei Verwendung als Anodenschicht enthält die Schicht B ferner bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der sie konstituierenden Materialien (polymeres Bindemittel plus Anodenverbindung), Leitruß und ggf. die oben erwähnten üblichen Zusatzstoffe zugesetzt. Bei der Verwendung zur Herstellung von oder als Kathode enthält die Schicht B, bezogen auf das
 30 Gesamtgewicht der sie konstituierenden Materialien (polymeres Bindemittel plus Kathodenverbindung), 0,1 bis 20 Gew.-% Leitruß.

Haftvermittelnde Schicht C

Als haftvermittelnde Schicht C können prinzipiell alle Materialien verwendet werden, die in der Lage sind, die mindestens eine erste Schicht, wie oben
5 definiert, sowie die mindestens eine zweite Schicht, wie oben definiert, miteinander zu verbinden.

Dabei handelt es sich, insbesondere sofern die hier in Rede stehenden Schichten durch Heißlaminieren miteinander verbunden werden, bei der
10 haftvermittelnden Schicht in der Regel um ein Material, das einen niedrigeren Schmelzpunkt, vorzugsweise einen um 20 bis 50°C niedrigeren Schmelzpunkt, aufweist, als die mindestens eine erste Schicht oder die mindestens eine zweite Schicht oder die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht. Der Schmelzpunkt dieser Materialien beträgt im
15 allgemeinen 25 bis 250°C, vorzugsweise 50 bis 200°C und insbesondere 70 bis 180°C.

Dabei kann die haftvermittelnde Schicht auch einen Feststoff III enthalten. Die Mengen des Feststoffs entsprechen dabei im wesentlichen den für die
20 Schichten A und B angegebenen Mengen, jeweils bezogen auf das die haftvermittelnde Schicht bildende Material.

Als derartige die haftvermittelnde Schicht bildende Materialien können alle herkömmlicherweise als Klebstoffe verwendeten Materialien verwendet werden.
25 Selbstverständlich muß es möglich sein, diese Materialien durch übliche Verfahren der Schichtbildung, wie z.B. Aufdrucken, -gießen, -sprühen, Extrudieren, Rakeln, usw. auf die Schichten A und/oder B aufzubringen.

Vorzugsweise werden als das die haftvermittelnde Schicht bildende Material
30 polymere Verbindungen eingesetzt.

Dabei sind zu nennen:

Schmelzklebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die in der Regel zusätzlich mit Harzen und/oder Wachsen bzw. Paraffinen vermischt sind, um ihren Schmelzindex zu variieren, solche

5 auf der Basis von niedermolekularem (Co)Polyethylen, ataktischem (Co)Polypropylen, ~~Ethylen-Acrylester-Copolymeren~~ sowie Styrol-Butadien- und Styrol-

Isopren-Blockcopolymeren, Polyisobuthylen, sowie Poly(meth)arylate und Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat, die ebenfalls jeweils mit Weich-

10 um ihre Schmelzindizes zu variieren;

Klebeplastisole, die im wesentlichen aus einer Dispersion von feinteiligem Polyvinylchlorid in Weichmachern und als Haftvermittler wirksamen niedermolekularen, bei Wärmeeinwirkung reaktiven Stoffen, z.B. Epoxidharz-Verbindungen, Phenolharzen, usw. vermischt werden;

15 Heißsiegelklebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von Copolymeren des Vinyl- oder des Vinylidenchlorids, Copolymeren des Vinylacetats, Polymethacrylsäureestern, Polyurethanen und Polyestern, die jeweils ebenfalls wiederum mit anderen Polymeren oder Harzen vermischt sein können;

Kontaktklebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von Naturkautschuk, synthetischem Kautschuk im Gemisch mit Harzen und Lösungen hochmolekularer Polyurethanelastomeren, wobei als Kautschukkomponente hauptsächlich Polychloropren-, Nitril- oder SBR-Kautschuktypen und als Harze hauptsächlich Phenolharze, Kolophoniumharze und auch Kohlenwasserstoffharze verwendet werden;

25 Haftklebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von synthetischen und natürlichen Kautschukarten, Poly(meth)acrylsäureestern, Polyvinylethern, und Polyisobutylen, jeweils wiederum in Verbindung mit modifizierten Naturharzen, Phenolformaldehydharzen oder Kohlenwasserstoffharzen;

30 Dispersionshaftklebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von Poly(meth)acrylsäureestern;

- kalthärtende, warmhärtende (bei einer Temperatur von ca. 80 bis ca. 100°C) und heißhärtende (bei einer Temperatur von ca. 100 bis ca. 250°C) Reaktionsklebstoffe, wie z.B. Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Polymerisationsklebstoffe, wobei für die Zweikomponenten-Polymerisationsklebstoffe als
- 5 Polymere vor allem synthetische Kautschukarten, wie z.B. Polychloropren, ~~Styrol-Butadien Kautschuk, Butylkautschuk, Polystyrol, Polymethacrylate mit~~ Beschleunigern, wie z.B. solchen auf Amin-Basis und z.B. Benzoylperoxid als Härter verwendet werden, und als Einkomponenten-Polymerisationsklebstoffe solche auf Cyanacrylat-Basis zu nennen sind;
- 10 Epoxid-Klebstoffe, wie z.B. solche auf der Basis von Kondensationsprodukten des Epichlorhydrins und mehrwertigen Phenolen, wie z.B. Bisphenol A; Aminoplaste; Phenolharz-Klebstoffe reaktive Polyurethan-Klebstoffe;
- 15 Polymethylolverbindungen; Siliconklebstoffe; und Polyimide und Polyimidazole, wie z.B. Polyaminamid und Polybenzimidazol.
- 20 Im Einzelnen sind dabei zu nennen: Polyethylenoxide; Polyvinylether, wie z.B. Polyvinylmethyl-, Polyvinylethyl-, Polyvinylpropyl-, Polyvinylbutyl-, Polyvinylisobutylether; (Co)Polyacrylate und (Co)Polymethacrylate, wobei solche mit längeren Alkylketten, wie z.B. Polybutyl(meth)acrylat oder Polyhexyl(meth)acrylat bevorzugt sind; Polyvinyl-
- 25 pyrrolidon; Polyurethane, wobei die vorstehend erwähnten Polyurethane ebenfalls eingesetzt werden können; wachsartige (Co)polyolefine, wie z.B. Polyethylen-, Polypropylen- und Polyisopren-Wachse; kautschukartige Materialien; Polyisobutylene; sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

- 30 Weitere Details bzgl. der erfindungsgemäß verwendbaren Materialien in der haftvermittelnden Schicht lassen sich einem Artikel mit dem Titel "Kleben

und Klebstoffe" (Chemie in unserer Zeit, Heft 4 (1980), sowie Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Bd. 14, S. 227-268 sowie der darin zitierten Literatur entnehmen, die bzgl. der darin beschriebenen Materialien mit Klebeeigenschaften in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Die Schichten A und/oder B und/oder C können zusätzlich einen Weichmacher enthalten.

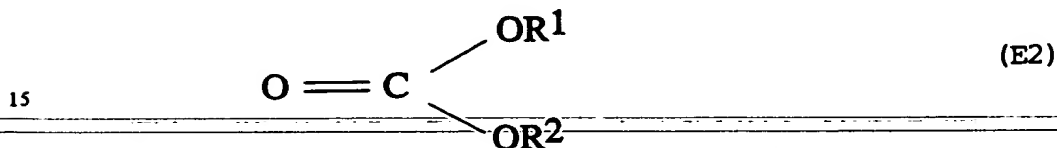
- 10 Als Weichmacher können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Li-Ionen solvatisieren, wie z.B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat; Oligoalkylenoxide, wie z.B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether, Diethylenglycoldibutylether, Dimethylenglycol-tert.-butylmethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid; Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit $7 < n < 50$; organische
- 20 Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z.B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat, Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-(diethylamino)ethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat,
- 25 Diocetylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Dipropyl(2-oxopropyl)phosphonat, Ethyldiethox-
- 30

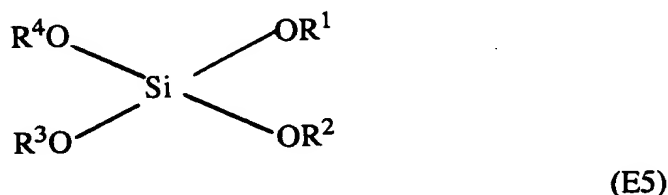
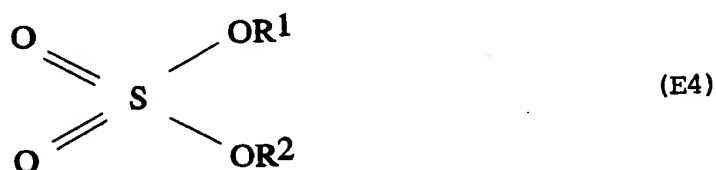
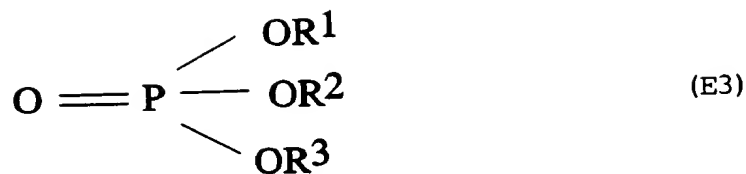
- yphosphinylformiat, Trimethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Tripropylphosphonoacetat, Tributylphosphonoacetat; organische Schwefelverbindungen, wie z.B. Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone und Sulfite, wie z.B. Dimethylsulfit, Diethylsulfit, Glycolsulfit, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diethylpropylsulfon, Dibutylsulfon, Tetramethylensulfon, Methylsulfolan, ~~Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Tetramethylensulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1,4-Butandiolbis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Dioctylsulfat, SO₂ClF;~~ Nitrile, wie z.B. Acrylnitril;
- 10 Dispergatoren, insbesondere mit Tensidstruktur; sowie deren Gemische verwendet werden.

Ferner können mindestens ein Ester der Formeln (E1) bis (E5), wie nachgehend dargestellt als Weichmacher verwendet werden:



10





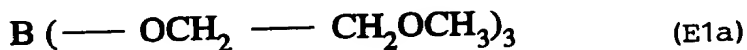
wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist.

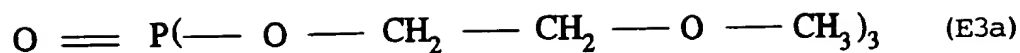
Unter den obengenannten Estern der Formeln (E1) bis (E5) werden die Phosphorsäureester der Formel (E3) bevorzugt eingesetzt.

Beispiele für die Gruppen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 sind die Methyl-, Ethyl-, n- und Iso-Propyl-, n- und tert.-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- sowie die Benzyl-Gruppe, sowie $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ mit $n=1$ bis 3, wobei jedoch, wie bereits oben erwähnt, zu beachten ist, daß ~~mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4~~ $(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ mit $n=1$ bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist.

Weiter bevorzugt werden Ester der allgemeinen Formeln (E1) bis (E5) eingesetzt, in denen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 gleich sind und $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ oder $(-CH_2-CH_2-O)_2-CH_3$ bedeuten, wobei auch hier wiederum die entsprechenden Phosphorsäureester bevorzugt sind.

Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Verbindungen stellen die Verbindungen der Formeln (E1a) bis (E5a) dar:

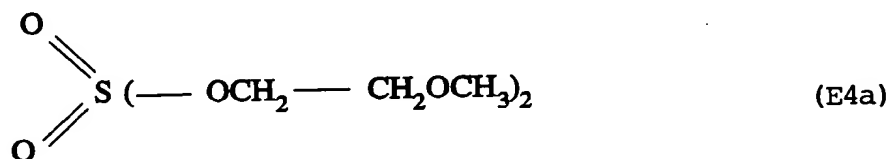




5

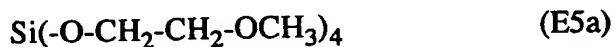
und

10



15

20



25

Die hierin verwendeten Ester sind bezüglich ihrer Eigenschaften außerordentlich gut als Weichmacher für die hier in Rede stehenden Schichten geeignet und weisen im allgemeinen eine Viskosität bei Raumtemperatur von ≤ 10 mPaS, vorzugsweise ≤ 5 mPaS und insbesondere ≤ 3 mPaS auf. Sie besitzen Siedepunkte von im allgemeinen ungefähr 200°C oder höher, vorzugsweise ungefähr 250°C oder höher und insbesondere ungefähr 300°C oder höher, jeweils gemessen bei Atmosphärendruck auf und weisen

30

bei den bei ihrer Verwendung auftretenden Temperaturen von ca. -50°C bis ca. 150°C einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, von ungefähr 10^{-5} bis ca. 10^0 auf. Bedingt durch ihre Siedepunkte sind sie destillierbar und können somit bei ihrer Herstellung in hoher Reinheit erhalten werden.

5 Darüber hinaus sind diese Ester über einen weiten Temperaturbereich hinweg bei Atmosphärendruck flüssig, wobei sie im allgemeinen bis zu einer Temperatur von ungefähr -30°C , vorzugsweise bis zu ungefähr -40°C , noch flüssig sind. Die hierzu beschriebenen Ester können als Weichmacher und als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus bei mindestens
10 ungefähr 80°C , vorzugsweise bei mindestens ungefähr 120°C , weiter bevorzugt bei mindestens ungefähr 150°C eingesetzt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch als Gemisch mit den vorstehend erwähnten Weichmachern eingesetzt werden.

15

Bevorzugt sind Kombinationen, die eine ausreichend geringe Viskosität besitzen, in der Lage sind, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren, über einen weiten Temperaturbereich hinweg flüssig sind und in ausreichender Weise elektrochemisch und chemisch stabil sowie hydrolysebeständig
20 sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester werden nach herkömmlichen Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), 7, S. 188-193 (1950) und in H. Steinberg Organoboron Chemistry, Kapitel 5, J. Wiley&Sons, N.Y. 1964 beschrieben sind hergestellt. Dabei
25 wird im allgemeinen von den den Estern zugrundeliegenden Säuren, Säureanhydriden oder Chloriden, wie z.B. Borsäure, $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$, POCl_3 , SO_2Cl_2 und SiCl_4 ausgegangen und diese in bekannter Weise mit den entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Etherolen umgesetzt.

Der Gehalt an Weichmachern in der jeweiligen Schicht beträgt, bezogen auf das darin befindliche Gemisch bzw. das die Schicht konstituierende Material (polymeres Bindemittel plus Kathoden- bzw. Anodenmaterial) 0 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 100 Gew.-% und weiter bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%.

Die für die jeweiligen Schichten verwendeten Ausgangsmaterialien können in einem anorganischen, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder dispergiert werden, wobei die resultierende Lösung eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 50.000 mPas aufweisen sollte, und anschließend in an sich bekannter Weise, wie Spritzbeschichtung, Gießen, Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichtung, Bedrucken im Hoch-, Tief oder Flachdruck oder Siebdruckverfahren, oder auch durch Extrusion ggfs. auf ein Trägermaterial aufgetragen werden, d.h. zu einen folienförmigen Gebilde verformt werden. Die weitere Verarbeitung kann wie üblich erfolgen, z.B. durch Entfernen des Verdünnungsmittels und Aushärten der Materialien.

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Ethylacetat und Butylacetat und Ketone, insbesondere Aceton, Ethylmethyleketon und Cyclohexanon. Es können auch Kombinationen solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Als Trägermaterial kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ferner können beschichtete Glassubstrate, insbesondere ITO-beschichtete Glassubstrate sowie temporäre Zwischenträger, wie Folien, insbesondere Polyesterfolien, wie Polyethylenterephthalatfolien, verwendet werden. Solche

Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht vorzugsweise aus Polysiloxanen versehen sein.

5 Ebenso kann die Herstellung der einzelnen Folien, die dann die Schichten innerhalb des erfindungsgemäßen Verbundkörpers bilden, thermoplastisch beispielsweise durch Spritzgießen, Schmelzgießen, Pressen, Kneten oder Extrudieren gegebenenfalls mit anschließendem Kalandrierschritt erfolgen.

10 Nach der Folienbildung können flüchtige Komponenten, wie Lösungsmittel oder Weichmacher, entfernt werden.

15 Sofern eine Vernetzung der Schichten erwünscht ist kann eine solche in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 2.000 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad, UV- oder sichtbarem Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyl-triphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf die zu vernetzenden Bestandteile in den Ausgangsmaterialien zugegeben werden und die Vernetzung innerhalb von im all-

20 gemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann; durch thermische radikalische Polymersation, vorzugsweise bei Temperaturen von über 60 °C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen

25 höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die zu vernetzenden Bestandteile in den Ausgangsmaterialien zugeben kann; durch elektrochemisch induzierte Polymerisation; oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation,

30 wobei als Katalysator in erster Linie Säuren, vorzugsweise Lewissäuren wie BF_3 , oder insbesondere LiBF_4 oder LiPF_6 in Betracht kommen. Lithiumio-

nen enthaltende Katalysatoren wie LiBF_4 oder LiPF_6 können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

Ferner können die hierin beschriebenen Schichten eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung ein sogenanntes Leitsalz, und ggf. weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, einen sogenannten Elektrolyt, enthalten.

Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Mischung beigemischt oder nach der Herstellung der Schicht in diese eingebracht werden.

Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden.

Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$, $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$, $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_3$, mit n jeweils 2 bis 20, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise LiBF_4 oder LiPF_6 eingesetzt wird.

Diese Leitsalze werden in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das die jeweilige Schicht bildende Material, eingesetzt.

Die den erfindungsgemäßen Verbundkörper bildenden Folien/Schichten weisen

im allgemeinen eine Dicke von 5 bis 500 μm , vorzugsweise 10 bis 500

μm , weiter bevorzugt 10 bis 200 μm . Der Verbundkörper, vorzugsweise in Form einer Folie, liegt im allgemeinen in einer Gesamtdicke von 15 bis 1500 μm , insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500 μm vor.

5 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers, wobei die mindestens eine erste Schicht A und die mindestens eine zweite Schicht B und - sofern vorhanden - die mindestens eine haftvermittelnde Schicht durch Laminieren unter Wärme oder Druck oder Wärme und Druck miteinander, vorzugsweise durch Heißlaminiern, verbunden werden. Dabei ist zu beachten, daß in Abhängigkeit vom verwendeten Material für die haftvermittelnde Schicht durchaus bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis zu 50°C verbunden, bzw. laminiert werden kann.

15 Dabei können bei der Heiß- bzw. Kaltlaminierung alle gängigen Techniken, wie z.B. Walzenschmelzverfahren, einfaches Pressen und die Extrusionslaminierung angewendet werden.

Beim Heißlaminiern liegen die verwendeten Temperaturen im allgemeinen bei oberhalb 50°C bis ca. 250°C, vorzugsweise ca. 70°C bis ca. 200°C und weiter bevorzugt ca. 100°C bis ca. 180°C.

25 Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers bereitgestellt, bei dem die mindestens eine erste Schicht oder die mindestens eine zweite Schicht oder die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht einer Corona-Behandlung unterzogen werden, und anschließend die mindestens eine erste Corona-behandelte Schicht mit der mindestens eine zweiten Corona-behandelten oder nicht behandelten Schicht verbunden, vorzugsweise heißlaminiert wird.

Bei der Corona-Behandlung handelt es sich um ein in der Oberflächenbehandlung weit verbreitetes Verfahren zur Aufrauhung/Funktionalisierung von Oberflächen. Die Aufrauhung/Funktionalisierung wird dabei durch eine elektrische Aufladung der Oberflächen erreicht. Dabei erzeugt ein Generator eine Wechselspannung von ca. 10 bis ca. 20 KV bei einer Frequenz von ca. 20 bis ca. 40 KHz. Die Generatorenergie wird über ein Elektrodensystem auf die Oberfläche des zu behandelnden Substrats, hier der mindestens einen Schicht, wie oben definiert, entladen, wodurch eine Funktionalisierung/Aufrauhung der behandelten Oberfläche der Schicht resultiert. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, wenn beide Schichten an den Oberflächen über die sie verbunden werden, Corona-behandelt werden.

Weitere Details über die für die Corona-Behandlung notwendigen apparativen Voraussetzungen und die Durchführung einer derartigen Behandlung sind Artikeln in Papier + Kunststoffverarbeitung, Heft 8 (1980), mit dem Titel "Flexible Anpassung der effektiven Kontaktfläche" und Papier + Kunststoffverarbeitung, Heft 7 (1981), mit dem Titel "Oberflächenbehandlungsmethoden zur Haftverbesserung" und der darin zitierten Literatur zu entnehmen.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers, wobei mindestens eine haftvermittelnde Schicht auf die mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine zweite Schicht oder die mindestens eine erste und die mindestens eine zweite Schicht aufgebracht wird und anschließend die mindestens eine erste Schicht mit der mindestens einen haftvermittelnden Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht verbunden, vorzugsweise heißlaminiert wird.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Verbundkörpers, wie oben definiert, zur Herstellung einer elektrochemischen

Zelle, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

5 Sie betrifft außerdem eine Elektrochemische Zelle, umfassend einen erfindungsgemäßen Verbundkörper oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

10 Als organische Elektrolyte kommen dabei die vorstehend unter "Weichmachern" diskutierten Verbindungen in Frage, wobei vorzugsweise die üblichen organischen Elektrolyte, bevorzugt Ester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

15 Wie sich aus obigem ergibt, ist es somit ohne weiteres möglich, einen Verbundkörper mit den Bestandteilen erste Elektrodenschicht (z.B. Kathode)/ggfls. haftvermittelnde Schicht/Separatorschicht/zweite Elektrodenschicht (z.B. Anode) bereitzustellen. Dabei kann selbstverständlich auch die haftvermittelnde Schicht die Funktion eines Separators übernehmen, sodaß dann auf diesen verzichtet werden kann.

20

Dabei wird beispielsweise so vorgegangen:

25 Zunächst werden ein Anodenmaterial, z.B. Graphit, Leitruß, PVDF-Copolymer miteinander vermischt und das resultierende Gemisch auf eine Cu-Folie vergossen und anschließend getrocknet (Schicht 1). Anschließend wird ein Kathodenmaterial, z.B. LiMn_2O_4 oder LiCoO_2 , Leitruß und PVDF-Copolymer miteinander vermischt und auf eine Aluminiumfolie vergossen und getrocknet (Schicht 2). Durch Zusammenbringen der beiden oben beschriebenen Schichten und einer Separatorschicht sowie ggfls. mindestens einer
30 haftvermittelnden Schicht durch Heißlaminieren wird ein Verbundkörper

erhalten, der in Verbindung mit einem beliebigen Fest- und/oder Flüssigelektrolyt als elektrochemische Zelle verwendet werden kann.

Die Befüllung derartiger Verbundkörper mit einem Elektrolyt und Leitsalz kann sowohl vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, ggf. nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableiterelektroden, z.B. einer Metallfolie und sogar nach dem Einbringen des Verbundkörpers in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben definierten Feststoffs in den jeweiligen Schichten, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0 °C bis ungefähr 100°C in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen können insbesondere als Auto-, Geräte-, Flachbatterie oder Polymerbatterie verwendet werden.

BEISPIELE

Herstellung einer Anoden-Folie

Zu 460g THF wurden 400g MCMB (Osaka Gas) gegeben, 35g Kynar® 2801 (Fa. Elf Atochem), 35,6g Ethylencarbonat und 35,6g Dimethylcarbonat zugegeben. Dieses Gemisch wurde einige Tage lang gemahlen und anschließend auf eine vorher mit Haftlack bestrichene Kupferfolie aufgebracht. Diese Folie wurde nach Trocknung als Anodenfolie für die nachfolgenden Beispiele eingesetzt.

Beispiel 1

75 g eines mit Epoxsilan hydrophobierten Wollastonit (Tremin® 800 EST, Fa. Quarzwerke Frechen) mit einer Partikelgröße von $3 \mu\text{m}$, wurde mit einem Schnellrührer in 300 g Toluol dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_w = 2.000.000$ (Polyox®, Fa. Union Carbide), 12,5 g Methacrylsäurediester eines Propylenoxid-Ethylenoxid-blockpolymerisat (Pluriol® PE 6000 Fa. BASF AG) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Fa. BASF AG) gegeben. Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von $300 \mu\text{m}$ auf eine silikonisierte Polyethylenterphthalatfolie bei 60°C aufgetragen, das Toluol innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa $30 \mu\text{m}$ dicker Film erhalten (Separatorfolie).

15

Beispiel 2

Die Anodenfolie wurde mit Kynar® 2811 (Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropen, Fa. Elf Autochem) eingepudert und anschließend mit der Separatorfolie unter Verwendung eines Laminators der Firma Ibico, Typ IL12HR bei 160°C innig miteinander verbunden.

20

Beispiel 3

Die Separatorfolie wurde auf einer Seite mit Kynar® 2811 eingepudert. Die eingepuderte Seite wurde auf die Anodenfolie gelegt. Die beiden Folien wurden anschließend unter Verwendung des Laminators gemäß Beispiel 2 bei 160°C innig miteinander verbunden.

30

Beispiel 4

- Auf eine unbehandelte Polyethylenterephthalatfolie wurde eine wäßrige Polyethylendispersion (Polygen® W11, Feststoffgehalt 35%, Fa. BASF) aufgerakelt. Die so aufgebraute Polyethylenschicht hatte eine Schichtdicke von 2 µm. Anschließend wurde die unter Beispiel 1 aufgeführte Dispersion auf die so vorbehandelte PET-Folie gegossen. Nach dem Trocknen wurde die gebildete Separatorfolie von der PET-Folie abgelöst. Die mit der Polyethylenschicht beschichtete Separatorseite wurde auf die Anodenfolie gelegt.
- 10 Die beiden Folien wurden anschließend unter Verwendung des Laminators bei 160°C innig miteinander verbunden.

Beispiel 5

- 15 Analog wie Beispiel 4, nur der Polyethylendispersion wurden 5% Aerosil® R812 (Fa. Degussa), bezogen auf die Dispersion, zugesetzt.

Beispiel 6

- 20 Analog wie Beispiel 4, nur der Polyethylendispersion wurden 5% Titandioxid® T805 (Fa. Degussa), bezogen auf die Dispersion, zugesetzt.

Beispiel 7

- 25 Analog wie Beispiel 4, nur der Polyethylendispersion wurden 5% Wollastonit Tremin® 939 (Fa. Quarzwerke), bezogen auf die Dispersion, zugesetzt.

Beispiel 8

Auf eine silikonisierte Polyethylenterephthalatfolie wurde eine Lösung von Polyethylenoxid in THF aufgerakelt. Die so aufgebrachte Polyethylenoxidschicht hatte eine Schichtdicke von 2 μm . Anschließend wurde die unter Beispiel 1 aufgeführte Dispersion auf die so vorbehandelte PET-Folie gegossen. Nach dem Trocknen wurde die Separatorfolie von der PET-Folie abgelöst. Die mit der Polyethylenoxidschicht beschichtete Separatorseite wurde auf die Anodenfolie gelegt. Die beiden Folien wurden anschließend unter Verwendung des Laminators gemäß Beispiel 2 bei 160°C innig miteinander verbunden.

10

Beispiel 9

Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 5% Aerosil® R812 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

15

Beispiel 10

Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 5% Titandioxid® T805 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

20

Beispiel 11

Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 5% Wollastonit Tremin® 939 (Fa. Quarzwerke), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

25

Beispiel 12

Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 3% Propylen-carbonat, bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

30

Beispiel 13

Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 3% Tris(2-Ethylhexyl)phosphat, bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

Beispiel 14

10 Analog wie Beispiel 8, nur der Polyethylenoxidlösung wurden 5% Wollastonit Tremin® 939 (Fa. Quarzwerke) und 3% Tris(2-Ethylhexyl)phosphat, bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

Beispiel 15

15 Auf eine silikonisierte Polyethylterephthalatfolie wurde eine Lösung von Acronal® 102 (Fa. BASF, Polybutylacrylatlösung in Toluol) aufgerakelt. Die so aufgebrachte Polybutylacrylatschicht hatte eine Schichtdicke von 2µm.

20 Anschließend wird die unter Beispiel 1 aufgeführte Dispersion auf die so vorbehandelte PET-Folie gegossen. Nach dem Trocknen wird die Separatorfolie von der PET-Folie abgelöst. Die mit der Polybutylacrylatschicht beschichtete Separatorseite wurde auf die Anodenfolie gelegt. Die beiden Folien wurden anschließend unter Verwendung des Laminators bei 160°C innig miteinander verbunden.

25 Beispiel 16

Analog wie Beispiel 14, nur der Polybutylacrylatlösung wurden 5% Aerosil® R812 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

30 Beispiel 17

Analog wie Beispiel 14, nur der Polybutylacrylatlösung wurden 5% Titandioxid® T805 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

Beispiel 18

Analog wie Beispiel 14, nur der Polybutylacrylatlösung wurden 5% Wollastonit Tremin® 939 (Fa. Quarzwerke), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

Beispiel 19

10

Auf eine silikonisierte Polyethylterephthalatfolie wurde eine Lösung von Oppanol® B200 (Fa. BASF, Polyisobutylen, gelöst in n-Hexan) aufgerakelt. Die so aufgetragene Polyisobutylen-schicht hatte eine Schichtdicke von 3 µm. Anschließend wird die unter Beispiel 1 aufgeführte Dispersion auf die so
15 vorbehandelte PET-Folie gegossen. Nach dem Trocknen wird die Separatorfolie von der PET-Folie abgelöst. Die mit der Polyisobutylen-schicht beschichtete Separatorseite wurde auf die Anodenfolie gelegt. Die beiden Folien wurden anschließend unter Verwendung des Laminators bei 160°C innig miteinander verbunden.

20

Beispiel 20

Analog wie Beispiel 18, nur der Polyisobutylenlösung wurden 5% Aerosil® R812 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

25

Beispiel 21

~~Analog wie Beispiel 18, nur der Polyisobutylenlösung wurden 5% Titandioxid® T805 (Fa. Degussa), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.~~

30

Beispiel 22

Analog wie Beispiel 18, nur der Polyisobutylenatlösung wurden 5% Wollastonit Tremin® 939 (Fa. Quarzwerke), bezogen auf die Lösung, zugesetzt.

Die Ergebnisse der Überprüfung der Verbundkörper gemäß den Beispielen 1 bis 22 wird in der folgenden Tabelle qualitativ dargestellt.

Beispiel	Haftung	elektrochemisches Verhalten
1	--	+
2	++	++
3	++	-
4	+	+
5	+	+
6	+	+
7	++	+
8	+	++
9	+	++
10	+	++
11	++	++
12	++	++
13	++	++
14	++	○
15	++	+
16	++	+
17	++	++
18	++	○
19	+	+
20	+	++
21	+	++
22	++	++

--	ungenügend
-	ausreichend
o	befriedigend
+	gut
s ++	hervorragend

Patentansprüche

1. Verbundkörper umfassend

10

Aa) mindestens eine erste Schicht, die eine Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

15

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

20

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

25

α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

30

β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

5

~~wobei der Gewichtsanteil des Gemisches Ia an der Mischung Ia 1 bis 100 Gew.-% beträgt,~~
enthält,

10

und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung,

B) mindestens eine zweite Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält,

15

wobei die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht durch eines der beiden Verfahren V1 oder V2 miteinander verbunden sind:

20

V1) Laminieren unter Druck oder Wärme oder Druck und Wärme der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht, oder

25

V2) Corona-Behandlung der mindestens einen ersten Schicht, der mindestens einen zweiten Schicht oder der mindestens einen ersten Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht und anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen Corona-behandelten ersten Schicht mit der mindestens einen Corona-behandelten oder nicht-behandelten zweiten Schicht.

30

2. Verbundkörper umfassend

Ab) mindestens eine erste Schicht, die eine Mischung Ib, enthaltend ein Gemisch IIb, bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm und

b) 5 bis 99 Gew.-% eines Polymers IX, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer zur radikalischen Polymerisation befähigten Verbindung X, die verschieden von der Carbonsäure oder der Sulfonsäure VII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

b2) 25 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches IIb an der Mischung Ib 1 bis 100 Gew.-% beträgt, enthält,

~~und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung~~

5. Verbundkörper nach Anspruch 3 oder 4, wobei die mindestens eine haftvermittelnde Schicht C ein Polyethylenoxid, ein Polyvinylether, ein Polyacrylat, ein Polymethacrylat, Polyvinylpyrrolidon, ein Polyurethan, ein wachsartiges (Co)Polyolefin, ein kautschukartiges Material, Polyisobutylen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

6. Verbundkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei die mindestens eine haftvermittelnde Schicht C einen Feststoff III, einen Weichmacher oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht und - sofern vorhanden - die mindestens eine haftvermittelnde Schicht durch Heißlaminieren miteinander verbunden werden.

8. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die mindestens eine erste Schicht oder die mindestens eine zweite Schicht oder die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht einer Corona-Behandlung unterzogen werden, und anschließend die mindestens eine erste Corona-behandelte Schicht mit der mindestens einen zweiten Corona-behandelten oder nicht-behandelten Schicht verbunden wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei mindestens eine haftvermittelnde Schicht auf die mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine zweite Schicht oder die mindestens eine erste und die mindestens eine zweite Schicht aufgebracht wird und anschließend die mindestens eine erste Schicht mit der mindestens einen haftvermittelnden Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht verbunden wird.

BASF Aktiengesellschaft

9. Oktober 1997
NAE19970565 G/Ri/tf

5

Zusammenfassung

Verbundkörper umfassend

10

Aa) mindestens eine erste Schicht, die eine Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

15

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 μm und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

20

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

25

α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

30

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

wobei der Gewichtsanteil des Gemisches Ia an der Mischung Ia 1 bis 100 Gew.-% beträgt, enthält,

und wobei die Schicht frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung,

B) mindestens eine zweite Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält,

wobei die mindestens eine erste Schicht und die mindestens eine zweite Schicht durch eines der beiden Verfahren V1 oder V2 miteinander verbunden sind:

V1) Laminieren unter Druck oder Wärme oder Druck und Wärme der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht, oder

V2) Corona-Behandlung der mindestens einen ersten Schicht, der mindestens einen zweiten Schicht oder der mindestens einen ersten Schicht und der mindestens einen zweiten Schicht und anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen Corona-behandelten ersten Schicht mit der mindestens einen Corona-

behandelten oder nicht-behandelten zweiten Schicht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)